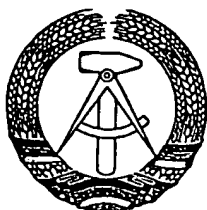


AN 1969:92266 CAPLUS  
 DN 70:92266  
 TI Photographic silver halide gelatin emulsions with novel coagulating agents  
 IN Welzel, Helmut; Juergens, Manfred; Hartung, Guenter; Warncke, Helga  
 PA Juergens, Ralf; Juergens, Uwe  
 SO Ger. (East), 3 pp. Addn. to Ger. (East) 59686  
 CODEN: GEXXA8  
 DT Patent  
 LA German

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DD 62514		19680620	DD	19670419
AB	<p>             The novel additives are water-sol. alkali metal or alkaline earth salts of terpolymers. The best coagulating properties are obtained from styrene-maleic anhydride polymers or their alkali or alkaline earth salts together with terpolymers made from the following additives to improve repeated coagulation: vinyl acetate, acrylic or methacrylic acid, and sulfated polysaccharides, esp. <b>dextran sulfate</b> or <b>carboxyethyl dextran sulfate</b>, and their salts, with a S content of 5.0-11.0%. With these ingredients coagulation is possible for pH values between 6.0 and 7.0. In addn., the presence of the sulfated polysaccharide (50-90 parts of sapond. polymer and 50-10 parts of sapond. terpolymer) improves the rate of pptn. of the coagulating substance. Other advantages are the very small quantity of substance necessary to cause coagulation (between 2 and 8% of the dry wt. of gelatin) and the pH value at which coagulation occurs does not depend on this quantity. Also, it is possible to use a more economical Ag-gelatin ratio. E.g., soln. A of 100 g. AgNO<sub>3</sub>, 100 ml. concd. NH<sub>4</sub>OH (25%), 120 ml. H<sub>2</sub>O; Soln. B of 12.0 g. gelatin, 80.0 g. KBr, 1.8 g. KI, 420.0 ml. H<sub>2</sub>O; Soln. C of saponified styrene-maleic anhydride (1:1); and Soln. D of a 5% soln. of saponified (1:1:1) styrene-maleic anhydride-vinyl acetate were prepd. A is added dropwise to B at 45.degree. for 15 min. After stirring for an addnl. 15 min. the mixt. is brought to pH 7.0 with AcOH, 0.5 g. of C and D and 0.05 g. of Na <b>carboxymethyl dextran sulfate</b> are added at 30.degree. to the cooled mixt. Coagulation occurs after stirring and adding acid until pH 6.5. After 2-3 min. the clear soln. is decanted. The coagulate is washed twice with cold H<sub>2</sub>O and reprecipitated by adding 700 cc. H<sub>2</sub>O and 50 g. gelatin at 40.degree. and at a pH value of 7.0. Chem. ripening can be achieved with Au sensitizers.           </p>				

D e u t s c h  
D e m o k r a t i s c h e  
R e p u b l i k



Amt  
für Erfindungs-  
und Patentwesen

# PATENT SCHRIFT 62 514

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

Zusatzpatent zum Patent: 59 686

Kl.: 57 b, 8/01

Anmeldetag: 19. IV. 1967 (WP 57 b / 124 090)

Priorität: —

IPK.: G 03 c

Ausgabetag: 20. VI. 1968

DK.:

Zur PS Nr. **62 514** .....

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise aufgehoben gem. § 6 Abs. 1 d. Änd. Ges. z. Pat. Ges.)

## Verfahren zur Herstellung fotografischer Halogensilbergelatineemulsionen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochempfindlicher silberhalogenidreicher Emulsionen, die mit Hilfe des Flockverfahrens durch Anwendung organischer Kolloidstoffe erhalten werden, insbesondere eine weitere Ausbildung nach Patent 59 686.

Die beim Emulsionierungsprozeß nach der klassischen Methode sich ergebenden bekannten Schwierigkeiten führten zur Ausarbeitung neuer Herstellungsmethoden für Silberhalogenidemulsionen. Das Flockverfahren löst in besonders einfacher Weise viele bisher bestehenden Probleme.

Besonders die Möglichkeit der Beeinflussung des Halogensilber-Gelatineverhältnisses, wie sie für manche Dünnschichtemulsionen notwendig ist und der mögliche Verzicht auf einzelne bisher notwendige Verfahrensschritte, wie Erstarren nach der physikalischen Reifung, Nudeln, Dialysieren oder Wässern und anschließendes erneutes Aufschmelzen, machen das Flockverfahren besonders interessant.

Bekannt ist, daß zur Flockung im großen Umfange anorganische Salze verwendet werden. Da bei dieser Arbeitsweise jedoch erhebliche Salzmenngen notwendig sind, andererseits sich die Koagulate schlecht auswaschen lassen, wurden neue Wege zur Ausflockung der Silberhalogenide gesucht. Ferner ist bekannt, daß die Ausflockung durch Zusatz von mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln erfolgt. Hierbei flockt jedoch nicht nur das Silberhalogenid aus, sondern auch die Gelatine und ein Großteil der in der Emulsion enthaltenen anorganischen Salze befinden sich ebenfalls im Nieder-

schlag. Weiterhin ist bekannt, eine Methode zur Erzielung von Flockemulsionen durch Verwendung von Gelatinederivaten, die eine bestimmte pH-Abhängigkeit ihrer Wasserlöslichkeit zeigen, und die daher durch Änderung des pH-Wertes zum Koagulieren gebracht werden können. Die Verwendung solcher Gelatinederivate bringt neue Schwierigkeiten mit sich, die in der tiefgreifenden strukturellen Veränderung während der chemischen Modifizierung ihre Ursache haben und die sich außerdem durch die ungünstigen, relativ niedrigen pH-Werte, die zur Flockung notwendig sind, zeigen.

Bei einer Reihe von Flockmitteln beruht die Koagulation auf der Bildung unlöslicher Gelatineaddukte. So werden z.B. Alkylsulfonsäuren mit längerer Alkylkette und Polystyrolsulfonsäuren zur Einleitung der Flockung benutzt. Hier sind es starke, zur Flockung notwendige Erniedrigung des pH-Wertes, Gelatine-unverträglichkeitserscheinungen wie auch ungünstige Viskositätsveränderungen, die eine Verwendung für hochempfindliche Emulsionstypen ausschließen. Eine weitere Gruppe organischer Flockmittel sind polymere Kolloidstoffe mit Carboxylgruppen, insbesondere werden Mischpolymerisate von Vinylalkyläthern und Maleinsäureanhydrid bzw. deren Verseifungsprodukte genannt. Als günstigste untere Grenze zur Flockung wird der pH-Bereich 2,8 bis 3,2 angegeben. Solche pH-Werte führen bei hochempfindlichen Emulsionen bereits zu einem deutlichen Verlust an Empfindlichkeit. Weiter wurde die Durchführung der Flockung mit

sulfonierten Styrolmischpolymerisaten bekannt, die durch Mischpolymerisation und anschließende Sulfonierung erhalten werden können. Die günstigen Flockungs-pH-Werte ergaben jedoch hier einen relativ hohen ökonomischen Aufwand, der sich durch die nach der Mischpolymerisation notwendige Sulfonierung und die hohe Einsatzmenge von 20 bis 60% des Gelatinegewichtes ergibt. Außerdem ist bekannt, daß die Sulfonierung von Styrolmischpolymerisaten zusätzliche Schwierigkeiten wegen der schweren Reproduzierbarkeit, besonders größerer Ansätze mit sich bringt, was dazu führen kann, daß die optimale Dosierung des Flockmittels von Ansatz zu Ansatz schwankt. Das Patent 59 686 betrifft ein Verfahren zur Herstellung fotografischer Halogensilbergelatineemulsionen, bei dem als Flockungsmittel die wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalze von Mischpolymerisaten verwendet werden, die Styrol- oder substituierte Styrol- und Maleinsäureeinheiten enthalten und das im pH-Bereich zwischen 6,5 und 8,0 zugesetzt wird und die Flockung durch pH-Erniedrigung vorgenommen wird. Bei dieser Verfahrensweise zeigte sich jedoch, daß bei der Repeptisierung durch schwache Alkalien Schwierigkeiten auftreten können. Die Differenz zwischen Flockungs- und zulässigen RepeptisierungspH-Werten ist in vielen Fällen zu groß, um eine vollständige Repeptisierung zu erreichen, wenn möglichst schwach sauer geflockt und nicht alkalisch repeptisiert werden soll.

Im 1. Zusatzpatent wird ein Verfahren zur Herstellung fotografischer Halogensilbergelatineemulsionen vorgeschlagen, bei dem als Flockungsmittel die wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalze von Terpolymeren aus Styrol einem mit Styrol mischpolymerisierbaren carboxylgruppenhaltigen Monomeren und einer Terkomponente verwendet werden. Insbesondere werden als mischpolymerisierbare carboxylgruppenhaltige Monomere Maleinsäureanhydrid, Vinylacetat, Acrylsäurederivate und Methacrylsäurederivate genannt. Bei Verwendung dieser Flockungsmittel liegt die zur Flockung benötigte Einsatzmenge verhältnismäßig hoch und zwar bei 13% des Gelatinegewichtes. Darüber hinaus muß ein relativ tiefer pH-Wert zur Auslösung der Flockung von pH 5,5 eingestellt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, ein Verfahren zur Flockung, insbesondere hochempfindlicher Halogensilbergelatineemulsionen, zu finden, unter der Voraussetzung, daß die Flockung und Repeptisierung bei solchen pH-Werten stattfindet, die eine hochempfindliche Halogensilbergelatineemulsion ohne Schädigung trägt. Die Aufgabe schließt ein, daß trotz sehr dicht beieinander liegender Flock- und RepeptisierungspH-Werte eine genügende Waschfestigkeit des Koagulates erreicht wird, und daß der Silberhalogenidaufwand je Flächeneinheit der mit dieser Flockemulsion hergestellten fotografischen Schicht gleich oder geringer ist als bei den bisher bekannten Methoden.

Es wurde gefunden, daß durch Verwendung von Styrolmaleinsäureanhydrid-Mischpolymerisaten bzw. deren Alkali- bzw. Erdalkalisalzen in Mischung mit Terpolymerisaten, die neben der Styrol- und Maleinsäureanhydridkomponente zusätzlich eine die Repeptisierbarkeit verbessernde Terkomponente, wie z.B. Vinylacetat, Acrylsäure oder Methacrylsäure, enthalten sowie einen sulfatierten Polysaccharid, insbesondere Dextransulfat oder Carboxyäthylidextransulfat bzw. deren Alkalisalze

mit einem Schwefelgehalt von 5,0 bis 11,0%, unter optimalen Bedingungen Halogensilberemulsionen geflockt werden können.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine Flockung bei pH-Werten zwischen 6,0 und 7,0 ermöglicht. Der Repeptisierungsvorgang, ist den Verhältnissen bei der Flockung weitgehend angenähert, so daß durch geringfügige Änderung des pH-Wertes sowie durch Zugabe des Bindemittels in Form von Trockengelatine oder Gelatinelösung, die rückstandlose Repeptisierung ermöglicht wird. Die Abmischung der flockenden Komponenten erfolgt vorzugsweise im Verhältnis 50 bis 90 Teile des verseiften Mischpolymerisats zu 50 bis 10 Teile des verseiften Terpolymeren. Der Einsatz des sulfatierten Polysaccharids kann bis zu einem Zehntel der eingesetzten Menge des Flockmittelgemisches betragen.

Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, daß die Gegenwart des sulfatierten Polysaccharids bis zum obengenannten Verhältnis zur Flockmittelmenge die Beschaffenheit des ausflockenden Niederschlags derart verbessert, daß dieser ein äußerst rasch erfolgende Sedimentation zeigt. Dieser Effekt ist insbesondere bei Nutzung für großtechnische Emulsionsansätze von entscheidendem Vorteil. Diese beschleunigte Sedimentation tritt ebenso bei der Durchführung der erforderlichen Wässerung des Niederschlags vorteilhaft in Erscheinung.

Weitere erhebliche Vorteile ergeben sich durch die sehr geringe Flockmittelmenge, die nur zwischen 2 und 8% des Trockengewichtes der Gelatine liegt, und durch die von der zur Anwendung gebrachten Flockmittelmenge unabhängigen Flockungs-pH-Werte.

Darüber hinaus ermöglicht die Anwendung des erfindungsgemäßen Flockverfahrens durch die Wahl eines geeigneten Silber-Gelatineverhältnisses während des Ansatzes eine Verringerung der Silberflächendichte der daraus hergestellten fotografischen Schichten, woraus sich eine wesentlich verbesserte ökonomische Ausgestaltung des Endproduktes ergibt.

Ein weiterer sehr erheblicher Vorteil ergibt sich aus der sehr leichten und ökonomischen Herstellbarkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen. Die erfindungsgemäßen Flockmittel können leicht durch Misch- oder Terpolymerisation von Styrol oder dessen Substitutionsprodukten und Maleinsäureanhydrid und einer die Repeptisierbarkeit verbessernden Terkomponente im inerten Lösungsmittel, wie z.B. Benzol, und anschließende alkalische Verseifung, z.B. mit Natronlauge, erhalten werden. Eine Reinigung ist nicht erforderlich, kann aber durch Fällung mit Salzsäure oder mittels eines organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels, z.B. Äthanol, erfolgen.

Die Herstellung des sulfatierten Polysaccharids kann nach DDR-Patentschrift 25 156 und nach Arch. of Biochem. and Biophys. 95, 36 bis 41 (1961) erfolgen. Die Anwendung des Flockverfahrens wird durch das folgende Beispiel näher erläutert.

Beispiel:

Flockung einer Ammoniakemulsion  
Aus den Lösungen A und B wird wie folgt beschrieben eine fotografische Emulsion hergestellt:

Lösung A

100 g AgNO<sub>3</sub>

100 ml konzentriertes Ammoniak (etwa 25%ig)

120 ml Wasser

Lösung B

12,0 g Gelatine

80,0 g KBr

1,8 g KI

420,0 ml Wasser

Lösung A läßt man bei 45 °C während 15 Min. in Lösung B tropfen. Nach weiteren 15 Min. Rühren wird mit Essigsäure auf pH 7,0 neutralisiert. Es wird gekühlt, und bei 30 °C werden 0,5 g des mit Natronlauge verseiften Gemisches aus dem Mischpolymeren aus Styrol/Maleinsäureanhydrid (1 : 1) und dem mit Natronlauge verseiften Polymeren aus gleichen Teilen Styrol, Maleinsäureanhydrid und Vinylacetat als 5%ige Lösung, und 0,05 g eines Carboxymethyldextransulfat-Natriums mit einem Schwefelgehalt von 10,5% in wässriger Lösung zugegeben. Durch weitere Säurezugabe unter Rühren bis zum Erreichen von pH 6,5 wird ausgeflockt. Nach 2 bis 3 Min. wird die überstehende klare Lösung vom Koagulat, das das gesamte Silberhalogenid enthält, abgetrennt. Das Koagulat wird zweimal mit kaltem Wasser gewaschen, ohne daß Trübungserscheinungen durch beginnende Repeptisation auftreten. Nach erfolgter Wäsche wird unter Zugabe von 700 ml Wasser und 50 g Gelatine bei einem pH-Wert von 7,0 bei 40 °C repeptisiert und unter Zusatz von Goldsensibilisatoren chemisch gereift.

Die fotografischen Eigenschaften der Emulsion unterscheiden sich nicht von der nach klassischem Verfahren mit Erstarrung und Nudelwässerung hergestellten Emulsion, wenn Schichten gleichen Silbergehaltes miteinander verglichen werden. Infolge der sehr vorteilhaften, geringen Flockmittelmengen zeigen die aus der Emulsion hergestellten Schichten keinerlei negative Beeinflussung ihrer physikalischen Eigenschaften.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung fotografischer Halogensilbergelatineemulsionen durch Ausfällung des Halogensilbers und der Gelatine, Dekantieren, Waschen des

Koagulates und Redispersieren nach Patent 59 686, dadurch gekennzeichnet, daß als Flockungsmittel Mischungen der wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalze von Mischpolymerisaten, die Styrol- oder substituiertes Styrol- und Maleinsäureeinheiten enthalten und der Terpolymeren aus Styrol, Maleinsäureanhydrid und die Repeptisierbarkeit verbessernden Terkomponente, insbesondere Vinylacetat, Acrylsäurederivate und Methacrylsäurederivate, sowie eines sulfatierten Polysaccharids, verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flockungsmittel dem Emulsionsansatz bei schwachalkalischen oder neutralen pH-Werten zugesetzt und die Flockung durch Einstellung des notwendigen pH-Wertes bewirkt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Emulsionsansatz auf den optimalen FlockungspH-Wert eingestellt und die Flockung durch Zugabe des Flockungsmittels vorgenommen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als sulfatierte Polysaccharide insbesondere Dextransulfat, Carboxyalkyldextransulfat bzw. deren Alkalisalze mit einem Schwefelgehalt von 5 bis 11% verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkyrest des Carboxyalkyldextransulfats 1 bis 3 C-Atome enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Flockung 2 bis 8% des Flockungsmittelgemisches, auf das Trockengewicht der Ansatzgelatine bezogen, verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß durch Verwendung des Flockungsmittels ein zur Herstellung silberhalogenidärmerer fotografischer Schichten geeignetes Silber-Gelatineverhältnis eingestellt wird.